

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-003376

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C08G 18/08

C09D175/08

(21)Application number : 07-157732

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 23.06.1995

(72)Inventor : TOMURA TSUGIO
MURAMATSU ICHIRO
KASE MITSUO

(54) THERMOPLASTIC POLYMER MICROPARTICLE FOR JET INK AND JET INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain thermoplastic polymer microparticles for jet inks being excellent in solvent resistance, flexibility and deflection, not causing the plugging of an ink jet nozzle and giving excellent printed coating films and to obtain an ink containing the same and used for ink jets.

CONSTITUTION: This thermoplastic polymer microparticles for jet inks containing a colorant within each particle, having a mean particle diameter of 5-700nm, a max. particle diameter of 1,000 μ m or below, a particle diameter distribution corresponding to a Weibull probability distribution in which the shape parameter m is 1.3 or above, having film-forming properties at room temperature and giving a film insoluble in an organic solvent and a jet ink consisting essentially of these microparticles are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastic polymer particle for jet ink which color material is connoted, and shape parameter m value when 5-700nm and the maximum particle diameter apply 1000nm or less and particle size distribution apply [mean particle diameter] the Weibull probability distribution has a coat plasticity at a room temperature or more by 1.3, and is characterized by the coat being insoluble to an organic solvent.

[Claim 2] The thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 1 characterized by an organic solvent being an acetone.

[Claim 3] a thermoplastic polymer particle — a line — the thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 1 or 2 characterized by being the urethane system particle which consists of urethane polymer.

[Claim 4] The thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 3 characterized by being the urethane system particle which has the radical in which a polymer particle can form an ion pair.

[Claim 5] The diol (A) which has the radical in which an urethane system particle can form an ion pair, and diisocyanate (B) and the thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 3 or 4 characterized by obtaining diamine (C) as a reaction component if needed.

[Claim 6] a line — the thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 5 characterized by the number average molecular weight of urethane polymer being 5,000-100,000.

[Claim 7] The thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 6 characterized by an urethane system particle having polyurethane polyurea structure.

[Claim 8] The thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 7 characterized by being what has a carboxyl group in the molecule of the diol (A) which has the radical in which an urethane system particle can form an ion pair.

[Claim 9] The thermoplastic polymer particle for jet ink according to claim 8 characterized by the carboxyl group in a molecule being the salt neutralized by the base.

[Claim 10] Jet ink which consists of claim 1 including the thermoplastic polymer particle for ink jets given [any / one] in nine as an indispensable component.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the jet ink ink which grows into the thermoplastic polymer particle for jet ink, and the manufacture approach and a list including this polymer particle for jet ink as an indispensable component.

[0002] The mean particle diameter to which the polymer particle for jet ink of this invention changes from liner polymer is 5-700nm, and it is the thermoplastic polymer particle to which the maximum particle diameter connoted the color material which is 1000nm or less, and the m value of a shape parameter when particle size distribution apply the Weibull probability distribution further has 1.3 or more configurations.

[0003] The ink in which the thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention is stable to dispersion media, such as water, has a coat plasticity in a room temperature, moreover forms the insoluble film to an acetone, and changes including the thermoplastic polymer particle of this invention gives ink excellent in the optimal solvent resistance for an ink jet recording method.

[0004]

[Description of the Prior Art] Since an ink jet recording method does not have the futility of ink and a regular paper can be used for a form, it is economical, high-definition printing with easy colorization is obtained, and it has many advantages — there is also little noise at the time of printing.

[0005] However, since the water color ink to which the ink used for an ink jet recording method makes water soluble resin a subject fundamentally was used, it had a practical fault — by water or sweat, the conventional printed matter produces a blot, and the printing section tends to become indistinct and it is inferior to abrasiveness and endurance in it further.

[0006] Moreover, ink each component, such as resin used for conventional jet ink and a coloring agent, was what does not react mutually, hardens by the printed side only with evaporation of a solvent, and forms a printing coat. For this reason, generally, the printing coat formed in conventional jet ink had bad solvent resistance, and had the fault that it could not be used for the printed matter which needs the surface treatment which uses some solvents, such as solvent cleaning, after printing.

[0007] Many attempts are already made as an approach of improving these faults. For example, in JP,6-116523,A, the heat-curing mold jet printing ink containing aminoplast resin and a glycerol is proposed. however, these ink needs use of an organic solvent, and the heat-treatment after printing — etc. — it was not what a problem remains and can conquer the trouble from the former.

[0008] Moreover, the various reports following until now are made about the polymer particle for jet ink. For example, the method of dissolving a polymer constituent and an organic oil color into a water-insoluble nature organic solvent, and obtaining the polymer particle which mixture which added surface active agent mixture to the obtained solution, and was obtained was emulsified, and the solvent was evaporated from this mixture after that, and was suspended in the aquosity phase by it in a JP,62-95366,A, [0009] b) In JP,58-45272,A, after adding a color and dissolving in homogeneity, adding and stirring an organic solvent to a polyurethane latex, a solvent is removed, and the method of obtaining hydrophobic color content moisture powder body fluid etc. is indicated. However, these were not what only calls it the jet printing ink which only used the thermoplastic polymer particle, and satisfies the solvent resistance of a printing coat.

[0010] Moreover, the various reports following until now are made about the manufacture approach of the urethane system particle which is a bridge formation mold particle. For example, the method of containing the 4th class ammonium, using together with polyfunctional poly isocyanate the polyurethane prepolymer which has the end isocyanate radical which has self-dispersibility, distributing and carrying out desolventization in the condition of having diluted with the organic solvent, in c JP,3-12563,B, and obtaining an urethane system bridge formation particle as a water dispersing element, [0011] d) It distributes to underwater [which uses together with polyfunctional poly isocyanate the polyurethane prepolymer which has the end isocyanate radical which has self-dispersibility like the aforementioned patent in JP,3-128912,A and JP,4-249517,A, and contains polyamine], and the method of obtaining the water dispersing element of an urethane urea bridge formation particle is proposed.

Furthermore, it is an improved urethane system bridge formation particle, [0012] e) The urethane urea bridge formation particle which becomes this invention persons' invention and which underwater [containing polyamine] is made to distribute the polyol which has an ion plasticity, and the poly isocyanate, and is obtained is mentioned.

[0013] in addition, urethane urea bridge formation — a particle — the right of the presumed structure of the above

[result / of research concerning / from the combination presentation at the time of manufacture of a particle, and a manufacture procedure, although a name is a ***** thing, this invention person etc. looks it like / presumed structure / comparatively recently, and / structural analysis of an urethane particle with a big particle size] — things are proved (Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference, 43 pages).

[0014] The polyurethane polyurea system bridge formation particle indicated to above-mentioned a-e is desirable practically as a polymer particle for jet ink. however, since each polymer particle obtain by c-e be a bridge formation mold polymer particle, although it be excellent in solvent resistance, it be difficult to improve both flexibility, pliability, etc., and in order to discover many such engine performance, it will be extremely restrict in respect of the design of a presentation of particle itself, or ink etc., and the fault that the description, individualization, etc. in various products could not be coped with **ed.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem which this invention tends to solve is excellent in solvent resistance, and is excellent in flexibility and pliability, does not have the blinding of the nozzle of an ink jet, and is to offer the thermoplastic polymer particle for jet ink from which the outstanding printing coat is obtained, and the ink for ink jets using it.

[0016]

[Means for Solving the Problem] this invention persons inquire wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem, they find out that the conventional technical problem is solved by using for the ink for ink jet record the thermoplastic urethane system particle which is excellent in solvent resistance, and came to complete this invention.

[0017] That is, this invention is a thermoplastic polymer particle for jet ink which shape parameter m value when 5-700nm and the maximum particle diameter apply 1000nm or less and particle size distribution apply [mean particle diameter] the Weibull probability distribution is 1.3 or more, and has a coat plasticity at a room temperature by connoting color material, and is characterized by the coat being insoluble to an organic solvent.

[0018] that the coat is [whose thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention has a coat plasticity at a room temperature] insoluble to an organic solvent, especially an acetone in detail, especially a thermoplastic polymer particle — a line — that it is the urethane system particle which consists of urethane polymer, division, and a line — it is characterized by for the number average molecular weight of urethane polymer being 5,000-100,000, and being the urethane system particle which has the radical in which this polymer particle can form an ion pair.

[0019] Especially the thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention is obtained considering diamine (C) as a reaction component the diol (A) which has the radical in which an urethane system particle can form an ion pair, and if needed [diisocyanate (B) and if needed].

[0020] Moreover, the thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention is characterized by for a polymer particle being an urethane system particle, and being the salt which has a carboxyl group in the molecule of the diol (A) which has the radical in which what has polyurethane polyurea structure, division, and an urethane system particle can form an ion pair and by which especially the carboxyl group in a molecule was neutralized by the base.

[0021] Furthermore, this invention contains the jet ink which changes including the thermoplastic polymer particle for ink jets of these this inventions as an indispensable component.

[0022] Hereafter, the contents of this invention are explained concretely. in addition — general — jet ink or an ink jet — ink — although language is used, this means the ink which each uses for the record by the ink jet method thru/or printing. Japanese — the ink for ink jet record, or the object for ink jet printing — ink — although the vocabulary etc. is used — English — an ink jet — ink (Ink Jet Ink) — the example for which the vocabulary is used is seen. In this invention, these are all called jet ink.

[0023] Since the record by the ink jet method thru/or printing are methods which jet ink is made to blow off from the nozzle which is micropore, and are printed, the blinding of the nozzle by solidification of jet ink serves as a serious failure. Jet ink is heated, air bubbles are produced and it is especially easy to produce such blinding by the thermal jet method printed by jet of the ink extruded with the air bubbles.

[0024] The thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention is a heating temperature requirement in record by the ink jet method generally used, and printing, by softening and deforming in the range of practical use, can pass a nozzle and can prevent the blinding by such heating.

[0025] The thermoplasticity said by this invention means what shows a softening degree with heat, and softening temperature is mentioned as the concrete physicochemical property. That is, as a thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention, it has preferably 40-250 degrees C of 80-200 degrees C of 80-180-degree C softening temperatures still more preferably.

[0026] Generally the thermoplastic polymer particle of this invention connotes color material, and the semantics of the endocyst said here says fundamentally that by which endocyst is carried out in the condition with a color material uniform in a particle. Moreover, although a thermoplastic polymer particle insoluble to an organic solvent may be a particle resulting from the crystallinity of the polymer particle which constitutes a particle, or the polymer presentation which is hard to dissolve, it means the polymer particle which has the non-structure of cross linkage with structurally high urethane bond concentration and urea bond concentration preferably, and, generally means an acetone as a typical organic solvent in that case from the engine performance for which jet ink is asked.

[0027] However, the organic solvent used for jet ink is changed depending on the need, and can mention concomitant use of an acetone and a butanol, or a methyl ethyl ketone as the example. The coat riped [the criteria judged to be insoluble to organic solvents said here, such as an acetone, apply the particle of this invention at a

room temperature, dries, and] and obtained is immersed into this organic solvent in the bottom of a room temperature one whole day and night, and insoluble matter says preferably what is 70% or more still more preferably 60% or more 50% or more.

[0028] Since the polymer particle for jet ink of this invention is that by which jet ink passes the detailed nozzle of an ink jet, and is used for record, the grain size of this polymer particle needs strict management, and 5-700nm and the maximum grain size of the mean particle diameter of the thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention are as follows [1000nm (1micro)].

[0029] While strict management is called for about the value and particle size distribution of mean particle diameter and a maximum grain size for these manufactures and a special grain-size setup of a particle and management are needed if needed, management criteria are set as arbitration, it is spherical, and it is important that the particle to which grain size was equal can be manufactured.

[0030] The polymer particle in this invention is almost spherical from the process, and particle size is also usually asked for a ball to it as the shape of a basic form. Since particle size usually consists of particles of uneven a large number, such a particle needs to express the configuration according to mean particle diameter and particle size distribution.

[0031] this invention persons have already established the approach of carrying out numeric representation of the particle size distribution of a particle in the m value of the shape parameter of the Weibull probability distribution which is the field of reliability engineering and is widely used from the former as optimal approach about numerical management of grain size (macromolecule collected works, Vol.50 volume, No. 1993 [5 or]).

[0032] Although mean particle diameter generally has an individual number average, a die-length average, an area average, and a volume average, the mean particle diameter as used in the field of this invention is a volume average usually used. Moreover, Weibull distribution; it is expressed with the following formula 1.

$F(t) = 1 - \exp[-(t/\eta)^m]$ (formula 1)

(For $F(t)$, a Weibull-distribution function and t are [a scale parameter and m of particle size and η] configuration population parameters among a formula.)

[0033] In addition, the m value which expresses particle size distribution in the Weibull probability distribution shows that grain size has gathered, i.e., he is Sharp of particle size distribution, so that it is expensive. Of course, since all particle size distributions cannot be completely expressed by Weibull distribution, the value approximated to the maximum is used.

[0034] As for the grain size of the thermoplastic polymer particle of this invention, it is [1.3 or more] desirably, desirable 1.5 and for 1.8 or more grain size to gather still more desirably in m value. As already described, the thermoplastic thing of the thermoplastic polymer particle of this invention which has a coat plasticity at a room temperature, and has a urethane bond and an urea bond if it is still more desirable and insoluble to *****, and the thermoplastic particle of the urethane system which was excellent in durable solvent nature is desirable and is in an urethane system thermoplasticity particle further from the field of the engine performance for which jet ink is asked is especially desirable.

[0035] About the manufacture approach of the urethane system particle which has the above-mentioned mean particle diameter, as mentioned above, various reports are made.

[0036] in addition, an urethane urea — a particle — the right of the presumed structure of the above [result / of research concerning / from the combination presentation at the time of manufacture of a particle, and a manufacture procedure, although a name is a ***** thing, this invention person etc. looks it like / presumed structure / comparatively recently, and / structural analysis of an urethane particle with a big particle size] — things are proved (Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference, 43 pages).

[0037] In the JIETO ink of this invention, mean particle diameter is [10-500nm and the maximum particle diameter] 1000nm or less, and particle size distribution are 1.3 or more in the m value of the Weibull probability distribution, and especially a desirable urethane system thermoplasticity particle is an insoluble thermoplastic polymer particle to an organic solvent, and is an urethane system thermoplasticity particle desirably.

[0038] The suitable thing of this particle is a thermoplastic particle which connotes the diol (A) which can form an ion pair, and diisocyanate (B) and the color material which reacts as an indispensable component and is obtained in diamine (C). In addition, an urethane system thermoplasticity particle is usually obtained as a water dispersing element in that case.

[0039] In the jet ink of this invention, especially a desirable urethane system thermoplasticity particle has a urethane bond and structurally high urea bond concentration. By specifically controlling the equivalent of diisocyanate in the polymer design in a particle to total of the equivalent of the hydroxyl group of the diol which has an ion plasticity, and the amino group in diamine in controlling the equivalent of diisocyanate to the hydroxyl group of the diol which has an ion plasticity, or the polymer design in a particle, easily, it is stabilized and the thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention can be obtained.

[0040] The diol (A) which has the radical which is used for this invention, and which can form an ion pair is diol which has diisocyanate and reactivity and which has the number average molecular weight 300-10,000 having a hydroxyl group further while it forms ion under existence of the radical which can serve as a counter ion and gives a hydrophilic property.

[0041] For example, it is the diol which has a carboxyl group in a molecule and can form a salt by neutralizing this carboxyl group by bases, such as an amine and ammonia, and which has number average molecular weight 300-10,000, and a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphoric ester radical, or the third class amino group is

mentioned as a radical which can form ion.

[0042] the inside of this — it is — the balance in respect of the various engine performance of a particle — taking — easy — actuation — although it is easy and desirable, it can be referred to as one, and a carboxyl group can be mentioned. That is, the polyol which has a carboxyl group generates an ion pair easily by neutralizing and forming 4 class by bases, such as an amine. The polyol containing a carboxyl group can usually be easily manufactured by the well-known approach. among those — if a typical thing is illustrated especially — for example [0043] The polyurethane diol which has a carboxyl group, acrylic diol, polyester diol, lactone denaturation polyester diol, polyester amide diol, alkyd diol, rosin denaturation alkyd diol, phenol resin denaturation rosin ester, polyether diol, the poly thioether diol, polycarbonate diol, polyacetal diol, polyolefine diol, epoxy denaturation diol, silicon diol, or fluorine diol is mentioned.

[0044] As diol (A) which has an ion plasticity, the diol which has an amino group can also be used with a natural thing instead of the carboxyl group of the various above-mentioned diols.

[0045] It is as follows when the explanation about the raw material, a process, etc. is written in addition about the typical diol of thing some of the diol (A) which has the radical which can form the above-mentioned ion pair.

a) Polyurethane diol is the alcohols of two organic functions, such as ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 1, 4-screw (hydroxymethyl) cyclohexane, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, and hydroxy pivalyl hydroxy pivalate, [0046] The diol which has the carboxyl group which at least one or more sorts of polyether diols, such as a polypropylene glycol, PORIRURO pyrene triol, and a polytetramethylene glycol, and/or the various diols which were mentioned above, at least one or more sorts of the diisocyanate compounds (monomer) which back-**, and those diisocyanate that are compound-ized guided, and the diols containing carboxyl groups, such as dimethylol propionic acid, are made to react, and is obtained can be mentioned as the example:

[0047] b) Hydroxyl-group content acrylic monomers, such as acrylic diol, for example, beta-hydroxyethyl methacrylate, beta-hydroxypropyl methacrylate, beta-hydroxyethyl acrylate, and beta-hydroxypropyl acrylate, carboxyl group content monomers, such as methacrylic acid and an itaconic acid, other acrylic monomers in which these and copolymerization are still more possible, [0048] For example, acrylic diol is mentioned for the acrylic polymer which has in a molecule the hydroxyl group made to copolymerize and carboxyl groups, such as dibutyl maleate, styrene, etc., such as a methylmethacrylate, butyl methacrylate, 2-ethyl HEKICHIRU methacrylate, and ethyl acrylate, as the example. In addition, the above-mentioned carboxylic-acid radical content acrylic polyol can obtain easily what has the hydroxyl-group of arbitration in 1 molecule by the design.

[0049] c) Polyester diol should just be polyester diol which is obtained by the copolycondensation of the one or more sorts and multiple-valued carboxylic acids of the **** various polyhydric alcohol of upper ** and which made the carboxyl group remain in a molecule. As the multiple-valued carboxylic acid said here being typical, the following are mentioned as the example.

[0050] That is, they are an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, a phthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a SHITORAKO acid, an itaconic acid, 1 and 2, 5-hexa tricarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, 1 and 2, 5-benzene tricarboxylic acid, 1 and 2, 4-cyclohexane tricarboxylic acid or 2 and 5, 7-naphthalene tricarboxylic acid, etc.

[0051] d) Lactone denaturation polyester diols are the formal lactone system polyester diols which it is easily obtained [kinds] using the polyester diol indicated to Above a as the example by the various lactone and ring opening polymerization like epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, or a 3-methyl-delta-valerolactone, for example, and made the carboxyl group remain in a molecule.

[0052] e) polyester amide diol — amino alcohol, for example, ethanolamine, — supra — the thing which made the carboxyl group remain is mentioned as the example into the molecule obtained by carrying out copolycondensation as one of the raw materials of polyester diol the bottom.

[0053] f) Alkyd diol is the object which can be manufactured easily by changing into some 2 organic-functions alcohols used in manufacture of the above and a polyester diol, and using the monoglyceride therefore obtained by various kinds of fats and oils and the ester interchange of a glycerol.

[0054] g) As polyether diol, they are polyether glycols, such as polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, polyoxypropylene triol, polyoxy tetramethylene glycol, and a polyoxypropylene oxy-tetramethylene glycol copolymer, [0055] or supra [the urethane-ized resultant of at least one or more sorts, such as triol, at least one or more sorts of 2 which back-** thru/or the diisocyanate of three or more organic functions, and the diols containing carboxyl groups, such as dimethylol propionic acid, and supra] — it is obtained by at least one or more sorts of polyether diols, and the copolycondensation of multiple-valued carboxylic acids the bottom.

[0056] i) The Pori thioether from which the poly thioether diol is obtained by the condensation reaction of thiodiglycol, the polyhydric alcohol of upper **, multiple-valued carboxylic acids, formaldehyde and amino alcohol or an amino carboxylic acid, and the diols containing carboxyl groups, such as dimethylol propionic acid, and which contains a carboxyl group in a molecule is mentioned as the example.

[0057] j) The diol which has the carboxyl group obtained when polycarbonate diol makes containing-carboxyl groups, such as polyhydric-alcohol [of upper **] and dimethylol propionic acid, diols react with diaryl carbonate, for example, diphenyl carbonate, is mentioned as the example.

[0058] k) The carboxyl group content diol manufactured when polyacetal diol makes containing-carboxyl groups, such as glycol, hexandiol or trimethylol propane, and dimethylol propionic acid, diols react with formaldehyde is mentioned as the example.

[0059] l) By making a maleic acid or an itaconic acid add to the butadiene prepolymer of two organic functions which have a hydroxyl group at the end, and an isoprene prepolymer, polyolefine diol mentions the diol which has a carboxyl group as the example, and it is made [diol] by things into the molecule obtained.

[0060] m) as epoxy denaturation polyester diol — various kinds of epoxy compounds like the glycidyl ester of the bisphenol A mold epoxy compound, a hydrogenation bisphenol A mold epoxy compound, monovalence and/or the glycidyl ether of polyhydric alcohol or a monobasic acid, and/or polybasic acid — supra — it is the diol which uses one or more sorts together and is obtained at the time of composition of polyester diol the bottom.

[0061] n) the silicon compound which silicon diol is diol which has siloxy association in a molecule, and has a reactant radical — supra — the various silicone diols which are made to react as the one section of the raw material of each diol the bottom, and are obtained are mentioned. If only what that has a reactant radical is typical

as a silicon compound is shown, [0062] As a silicon compound which has a hydroxyl group, it is X-22-160-AS, X-22-160A, X-22-160B, X-22-160C, etc. SH-3746 (Shin-etsu silicone incorporated company make), SF-8428, SH-3771, BY-16-036, BY-16-027, BY-16-038 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make), etc., [0063] As a silicone compound which has an amino group, it is X-22-161AS, X-22-161A, X-22-161B, X-22-161-C (Shin-etsu silicone incorporated company make), etc. BY-16-828, BY-16-850, BY-16-8417, BY-16-849, BY-16-872 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make), etc., [0064] and as a silicone compound which has a glycidyl group X-22-163AS, X-22-163A, X-22-163B, X-22-163C (Shin-etsu silicone incorporated company make), SF-8413, SF-8411 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make), etc., As a silicon compound which has a vinyl group, they are X-22-164AS, X-22-164A, X-22-164B, X-22-164C (Shin-etsu silicone incorporated company make), etc., [0065] As a silicone compound which has a thiol group, X-22-167AS, X-22-167A, X-22-167B, X-22-167C (Shin-etsu silicone incorporated company make), etc. are mentioned. The silicone diol of three or more organic functions is obtained by making the silicone compound which has various kinds of reactivity described above at the time of composition of various PORIRU of

the three or more functionality of supra ***** react.

[0066] o) Fluorine diol is diol which has a fluorine atom in a molecule. For example, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, A hexa full OROPULO pyrene, fluoro (par) alkyl ether An alkyl group C1-C18 Or the fluorine vinyl monomer represented by the becoming perfluoroalkyl trifluoro vinyl ether, (However, carbon numbers 1-18 of an alkyl group) The fluorine diol of the many organic functions which are acquired by copolymerizing a hydroxyl-group content vinyl monomer, a carboxyl group content vinyl monomer, and other vinyl system monomers in which these and copolymerization are possible and which contain a carboxyl group in a molecule is mentioned.

[0067] this invention — setting — the various above-mentioned diols (A) — independence — or two or more sorts may be used together. as the number average molecular weight of diol (A) — 300-50,000 — it is preferably suitable for the thermoplastic polymer particle of this invention 500-30,000, and that it is 1,000-10,000 still more preferably.

[0068] Moreover, it dissolves in an organic solvent, and diol (A) is the diluted form and may be used for a reaction. the case of acid radicals, such as the radical which can form the ion pair contained in diol (A), for example, a carboxyl group etc., it is used in the form of the salt neutralized with tertiary amine, ammonia, etc., such as triethylamine, tripropylamine, and tributylamine, i.e., quaternary ammonium salt, i.e., an ion pair.

[0069] Like ****, as an ion plasticity radical, the radical which can form an ion pair can be introduced into diol (A), and in the case of the diol which has a carboxyl group, when obtaining the water dispersing element of 15-100, and particle about with 20 to 60 [it is desirable and stable] with the acid number, it is effective [a carboxyl group is the representation, and / the concentration]. When the acid number of this polyol (A) is too low, generation of the particle of a detailed grain size of this invention is difficult, and when oxidation is too high, it is not desirable in respect of engine performance, such as the endurance of a particle.

[0070] As a general thing as diol (A), although polyester diol, polyurethane diol, a hydroxyl content vinyl copolymer, etc. are mentioned, it is not limited to such diols and other diols can also be used if needed.

[0071] Although that these very thing is well-known can generally be used as isocyanates which constitute diisocyanate (B), if only what [those] are especially typical also by striking is illustrated on the other hand, [0072]

The aromatic series G thru/or the tri-isocyanate monomers like tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, xylylene diisocyanate, naphthalene -1, 5-diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, dibenzyl diisocyanate, diphenyl ether diisocyanate, m-, p-tetramethyl xylylene diisocyanate, or triphenylmethane triisocyanate, and hydrogenation tolylene diisocyanate, [0073] The aliphatic series like the hydrogenation diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, 1, 4-tetramethylene di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, cyclohexyl -1, 4-diisocyanate, or isophorone diisocyanate or cycloaliphatic diisocyanate monomers are mentioned. this invention — these independent or diisocyanate (B) which consists of two or more sorts — independent or two sorts or more — you may use together.

[0074] Or various kinds of isocyanate prepolymers like the polyisocyanurate mold diisocyanate of two organic functions guided from these various diisocyanate monomers, adduct mold diisocyanate, or buret mold diisocyanate can be used as diisocyanate (B) of this invention.

[0075] Furthermore, if wished especially, they will be one or more sorts of the isocyanate monomers of supra ***** various kinds, and diisocyanate, supra ***** polyhydric alcohol and polyurethane diol, acrylic diol, and polyester diol, [0076] Lactone denaturation polyester diol, polyester amide diol, alkyd PORI oar, polyether diol, denaturation polyether diol, the poly thioether diol, polycarbonate diol, polyacetal diol, polyolefine diol, epoxy denaturation diol, [0077] These are used by independent use, and also the urethane denaturation diisocyanate prepolymers which have the end isocyanate radical which one or more sorts of the various polyhydroxy compounds

like silicon diol or fluorine diol are made to urethane-ization-react, and is obtained may be used, and two or more sorts of concomitant use is sufficient as them.

[0078] When weatherability, mechanical physical properties, etc. are taken into consideration in selection of diisocyanate (B), as a class of raw material isocyanate monomer, an aliphatic series system and/or an alicyclic system are desirable. Furthermore, when the safety on handling and toxicity are taken into consideration, as diisocyanate (B), it is desirable to use the above-mentioned isocyanate prepolymer.

[0079] 100-3,000 -- within the limits -- desirable -- 200-2,000 -- further -- desirable -- 400-1,500 -- it is desirable that it is in within the limits. [from / when the number average molecular weight of diisocyanate (B) obtains the thermoplastic particle which was excellent in the engine performance]

[0080] The suitable diamine (C) used in this invention will be 1, 2-ethylenediamine, and a screw, if only a typical thing is mentioned but especially although it is the diamine, the diamines, or those mixture of well-known common use among those. -(3-aminopropyl)- They are amine, hydrazine, and hydrazine-2-ethanol and a screw. -(2-methylamino ethyl)- They are monomethylamine, 1, 4-diamino cyclohexane, a 3-amino-1-methylamino propane, and N-hydroxyethyl ethylenediamine, [0081] N-methyl-screw -(3-aminopropyl)- An amine, tetra-ethylenediamine, a hexamethylenediamine, 1-aminoethyl -1, 2-ethylenediamine, screw - (N and N'-aminoethyl) -1, 2-ethylenediamine, diethylenetriamine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine, a phenylenediamine, tolylenediamine, isophorone diamine, [0082] Xylylene diamine, hydrogenation xylylene diamine, 4, 4' - diamino phenylmethane or hydrogenation 4 and 4'-diamino diphenylmethane, Or X-22-161-AS, X-22-161A, X-22-161B, X-22-161C (Shin-etsu silicone incorporated company make) and silicone system diamines, such as BY-16-828, BY-16-850, BY-16-8417, BY-16-849, and BY-16-872 (Dow Corning Toray Silicone, Inc. make) [0083] Furthermore, although derivatives of a diamine monomer, such as fluorine system diamines represented by the compound which added perfluoroalkyl compounds, such as perfluoro octyl chloride and perfluoro octyl sulfo RAIDO, to diamines, such as diethylenetriamine, etc. are mentioned, from a weatherproof viewpoint, use of an aliphatic series system and/or an alicyclic group system is desirable.

[0084] As long as the dissolution or detailed distribution is possible to an organic solvent as a color material which the thermoplastic polymer particle of this invention is made to include, you may be any of a color and a pigment. As a color, they are azo system colors (yellow, red, Orange, purple, etc.), metal complex dye, a naphthol system color, a (violet, blue, etc. thorias) reel methane system color (BAORETTO), and ANTO ora quinone system colors (purple, green, violet, blue, etc.), for example as a typical class, [0085] An azine system color (purplish red), a phthalocyanine system, a metallic complex monoazo color, nitroglycerine and nitroso dye, stilbene dye, pyrazolone dye, a carbonium color, an oxazine color, thiazine dye, sulfur dye, a pyridine and quinoline dye, a quinonimine dye, an indigo color, a carbonium pigment, quinoline dye, a benzoquinone system color, the North America Free Trade Agreement RUIMIDO system color, a peri non system color, indigoid dye, an anthraquinone system color, phthalocyanine dye, cyanine dye, etc. are mentioned.

[0086] If the above-mentioned engine performance is satisfied, although anythings are usable as a pigment, the example of the pigment used for below by this invention is carried out according to a color, and is shown.

[0087] It is carbon black which carbon black was mentioned as black colors and manufactured by the furnace method, the channel process, the lamp method, and the acetylene method; and even if the mean particle diameter of the diameter of a primary particle is the pigment which the thing 50nm or less was mentioned and was newly manufactured in addition to these, it is usable. Turpentine soot, a graphite (graphite), iron black, and (iron black) are mentioned to others.

[0088] As an example of a white pigment, titanium oxide, a zinc oxide, a basic carbonate, a ***** sulfate, a phosphoric acid (Zn, K, aluminum, Na), a molybdc acid (Zn, calcium), a zinc white (zinc oxide), a calcium carbonate, a barium sulfate, colloidal silica, talc, etc. are mentioned.

[0089] If it is an example of a yellow pigment, the chrome yellow, synthetic ferrous-oxide yellow, a transparence red oxide (yellow), titanellow (Cr, nickel), zinc yellow (jim crow), strontium chromate, a lead cyanamide, Synthetic Ochre, etc. are mentioned as an inorganic pigment.

[0090] As an organic pigment, they are monoazo yellow (C. I.P.Yellow-1, -3, -97, -116), PONOAZO yellow (C. I.P.Yellow-93), metallic complex azo yellow (C. I.P.Yellow-117), and benzo imidazolo en yellow (C. I.P.Yellow-151, -154, -156), [0091] Isoindolinone yellow (C. I.P.Yellow-109, -139), iso indoline eroticism - (C. I.P.Yellow-110), ANSURA pyrimidine eroticism - (C. I.P.Yellow-108), and kino free-wheel-plate RONERO - (C. I.P.Yellow-138) are mentioned.

[0092] As an example of a red pigment, a red oxide, a transparence red oxide, a minium, a molybdate orange, a cuprous oxide, and a basic lead chromate are mentioned as an inorganic pigment. As an organic pigment, monoazo red (C. I.P.Red-3, -5, -48, -112, -170) monoazo boldus - (C. I.P.Red-58), Monoazo MARUN (C. I.P.Red-63), polyazo red (C. I.P.Red-214, -242) Quinacridone MAZENDA (C. I.P.Red-202), Quinacridone MARUN (C. I.P.Red-206), [0093] Quinacridone Scarlett (C. I.P.Red-207), pyran SURON red (C. I.P.Red-216), Bromination ANTAN TRON red (C. I.P.Red-68), thio in JINGO boldus - (C. I.P.Red-88), Perylene red (C. I.P.Red-190, -224), perylene Orange (C. I.P.Red-149), perylene mull-N (C. I.P.Red-179), a diketo pyrrolo pyrrole (C. I.P.Red-254), [0094] Lake Red 4R (C. I.P.Red-3), permanent wave NENTOKA-Min FB (C. I.P.Red-5), BURIRIAN fast Scarlett and (C. I.P.Red-22), Pyrazolone red (C. I.P.Red-38), Watchung Red Ba (C. I.P.Red-48:1), Watchung Red calcium (C. I.P.Red-48:2), Watchung Red Sr (C. I.P.Red-48:3), Watchung Red Mn (C. I.P.Red-48:4), lithol-red-B a (C. I.P.Red-49:1), [0095] Lake Red C (C. I.P.Red-53:1), BURIRANKA-Min 6B (C. I.P.Red-57:1), Bordeaux 10B (C. I.P.Red-63:1), a rhodamine 6G lake (C. I.P.Red-81), Quinacridone MAZENDA (C. I.P.Red-122), condensed system ZOREDDO (C. I.P.Red-144), the

Naphthol AS red (C. I.P.Red-146), and iso INDORI boss red (C. I.P.Red-180) are mentioned.

[0096] As an example of a blue pigment, Berlin blue, ****, cobalt blue, etc. are mentioned as an inorganic pigment. As an organic pigment, a copper copper phthalocyanine blue (C. I.P.Blue-15), A metal free copper phthalocyanine blue (C. I.P.Blue-16), Indus ROMBURU - (C. I.P.Blue-60), a copper copper-phthalocyanine-blue alpha mold (C. I.P.Blue-15:1), A copper copper-phthalocyanine-blue beta mold (C. I.P.Blue-15:3), A copper copper-phthalocyanine-blue amorphous non-condensing beta mold (C. I.P.Blue-15:4), Fast Sky Blue (C. I.P.Blue-17:1), and Alkali Blue Toner (C. I.P.Blue-18) are mentioned.

[0097] As an example of the Orange pigment, bends imidazolone Orange (C. I.P.Orange-18), the Quinacridone gold (C. I.P.Orange-49), JISUAZO Orange (C. I.P.Orange-13), and Balkan Peninsula Orange (C. I.P.Orange-16) are mentioned.

[0098] As an example of a purple pigment, the Quinacridone red (C. I.P.Violet-19, -122), dioxazine violet (C. I.P.Violet-23), Violet Lake (C. I.P.Violet-19), and insoluble azo violet (C. I.P.Violet-50) are mentioned.

[0099] As an example of a green pigment, chrome oxide, chrome green, etc. are mentioned as an inorganic pigment. As an organic pigment, metallic complex Green (C. I.P.Green-10), copper Phthalocyanine Green (C. I.P.Green-7), and bromination copper Phthalocyanine Green (C. I.P.Green-36) are mentioned.

[0100] When the polymer particle by which a color or a pigment is contained in a polymer particle 0.1 to 30% of the weight is used for the content of the color in the jet ink which changes including the thermoplastic polymer particle for ink jets of this invention as an indispensable component, or a pigment, the content of this polymer particle in ink is 2 - 10 % of the weight.

[0101] The general procedure for obtaining the desirable polymer particle in this invention can mention the approach of becoming this invention person's etc. invention. That is, the particle of this invention and an urethane system thermoplasticity particle-neutralize the isocyanate radical content prepolymer obtained from the diol (A) which can form an ion pair, and diisocyanate (B) with color material, after mixing and the third class amine, or ammonia (class [the / fourth]-izing), and this is usually obtained the medium which contains diamine (C) promptly, and by making it distribute and ripe in a water medium.

[0102] In the approach of obtaining the above-mentioned isocyanate radical content prepolymer, it is desirable that the ratios of the isocyanate radical equivalent of the diisocyanate (B) in the hydroxyl group of diol (A) are 1.1 or more, further 1.3 or more, and further 1.5 or more.

[0103] Moreover, as for diamine (C), it is desirable that 0.2-0.9Eq per Eq of further 0.3-0.9Eq of further 0.4-0.9Eq of isocyanate radicals of an isocyanate prepolymer adds.

[0104] Thus, in the polymer particle for jet ink of this invention, it is raising the urethane and urea bond concentration in the interior of a particle, and improvement in the tough nature of the whole particle or solvent resistance which was not obtained is achieved with the conventional technique.

[0105] Can add the organic solvent of non-reactivity to the organic phase distributed in the aqueous phase, viscosity is made to be able to fall to it if needed; and the dispersibility to the aqueous phase can be made to improve to it in this invention. As an organic solvent which can be used, what is necessary is just the diol (A) which has an ion plasticity, diisocyanate (B); an organic metal catalyst and diamine (C); and the solvent of non-reactivity.

[0106] As these solvents, ester, the ether, the ketone system, the aromatic series system, or the aliphatic series system hydrocarbon is suitable, and ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, an acetone, a cyclohexanone, toluene, a xylene, a cyclohexane, a methylcyclohexane, diphenyl ether, the N-methyl-2-pyrrolidone, or the mineral spirit is suitable above all, for example. These organic solvents may accept the need, and processing of heating, reduced pressure, etc., a solvent permutation, etc. may remove or permute them during particle formation or after particle formation.

[0107] Even if the aqueous phase by which an organic phase is distributed contains one or more sorts chosen from various protective colloid, such as various kinds of surface active agents of the Nonion system, an anion system, or a cation system, and polyvinyl alcohol, a hydroxyalkyl cellulose, carboxy alkyl cellulose, gum arabic, polyacrylate, polyacrylamide, a polyvinyl pyrrolidone, an ethylene maleic-anhydride copolymer, it does not interfere, but when you especially need a water resisting property etc., use of the above-mentioned surface active agent or protective colloid is not desirable.

[0108] Although it has the description to make this invention urethane-ization-react positively in the interior of a particle, the urethane-ized reaction of hydroxyl and an isocyanate radical has an isocyanate radical in a ***** case in the inclination for a reaction rate to be slow, especially at aliphatic series or an alicycle group system as compared with a urea-ized reaction with the amino group so that it may be well-known.

[0109] Although the reactivity of water and an isocyanate radical is very late as compared with reactivity with hydroxyl and the purpose of this invention of carrying out the urethane-ized reaction inside a particle when osmosis in the interior of a particle of moisture raises reaction temperature from the place which can be disregarded and spends many hours can be attained like common knowledge by the isolation effectiveness by the outer wall formed of addition of diamine, use of an organic metal catalyst is desirable.

[0110] One or more sorts of the naphthenic-acid cobalt of well-known common use with which the organic metal catalyst used for this invention makes the reaction of an isocyanate radical and hydroxyl promote, zinc naphthenate, stannous chloride, a stannic chloride, tetra-n-butyl tin, tree n-butyl tin acetate, n-butyl tin trichloride, trimethyl tin hydroxide, dimethyl tin dichloride, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, octenate tin, or potassium oleate are used.

[0111] A thermoplastic polymer particle very tough for a short time is formed to an organic phase by adding in 5-

10,000 ppm and the range which becomes 30–1,000 ppm still more preferably 10–5,000 ppm preferably in this organic metal catalyst.

[0112] Although a polyurethane polyurea thermoplasticity particle dispersing element can be obtained by carrying out as the addition approach of a catalyst in the middle of the process which makes an organic phase distribute in the aqueous phase, and the process which adds diamine (C), it is more desirable to make a catalyst add in an organic phase in advance of the formation of moisture powder (detailed decentralization).

[0113] The addition to the organic phase of this catalyst before the formation of moisture powder (detailed decentralization) Into the mixture of the diol (A) and diisocyanate (B) which there is no effect of water and have an ion plasticity in an organic phase rather than it adds this catalyst after decentralizing to the aqueous phase A more desirable result is given, in order for the urethane-ized reaction inside a particle to become homogeneous and to obtain the polyurethane polyurea thermoplasticity particle dispersing element of high quality, since a catalyst can distribute to homogeneity.

[0114] Addition of the catalyst concerned after adding diamine (C) is not so desirable from the place in the inclination for the catalyst concerned to become that it is hard to be incorporated inside a particle, and for the promotion nature of the urethane-ized reaction inside a particle to fall for the condition that a particle outer wall is formed. Both a color and a pigment can be used for the color material connoted to the polymer particle of this invention like description.

[0115] Especially the thermoplastic polymer particle of this invention can be made to connote various things as heart matter besides color material if wished. Although the heart matter for these endocyst is made to exist in an organic phase and is incorporated inside a polyurethane polyurea thermoplasticity particle dispersing element, especially range, a class, etc. of such heart matter are not limited, and reach far and wide. Although the main thing of the heart matter in this invention is color material with a natural thing, it may use together perfume, the quality of a magnetic matter, a foaming agent, etc. further depending on the case.

[0116] By choosing suitably terms and conditions, such as whenever [class / of radical which can form the ion pair which constitutes an organic phase /, and neutralization], or agitating speed in a distributed process, and reaction temperature, on the occasion of the design of a thermoplastic polymer particle, the urethane bond, the urea bond concentration, and the particle diameter of the thermoplastic particle for jet ink can be designed freely, and can be adjusted.

[0117] The mean particle diameter of the polyurethane polyurea thermoplasticity particle dispersing element obtained by this invention can be easily measured by measurement by Otsuka electronic incorporated company by the dynamic-light-scattering measuring method, for example, a particle-size-distribution meter, "Photal LAP-3000 / 3100." 5–700nm of mean particle diameter of the thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention is within the limits which becomes 10–500nm preferably, and the 1000nm or less of the maximum particle diameter is 800nm or less preferably, and particle size distributions are 1.8 or more things still more preferably 1.5 or more preferably 1.3 or more in the shape parameter m value of the Weibull probability distribution.

[0118] If mean particle diameter exceeds 700nm, since it becomes the cause which blocks the inside of the path of an-ink jet, it is not desirable. Moreover, dispersion is large to particle diameter, namely, although particle size distribution are not made to use as a polymer particle for jet ink at all as the m value of the shape parameter of the Weibull probability distribution is less than 1.3, that to which it is easy to generate plugging in ink jet equipment, and the maximum particle diameter exceeds 1000nm tends to generate them, and they are not desirable. For this reason, a polymer particle with big particle diameter is also removable with the filtration film which has an about 1–micrometer aperture if needed.

[0119] The most important description of the polymer particle for jet ink of this invention has a coat plasticity at a room temperature, as already stated, and it is in a point insoluble to an organic solvent, and the jet ink of the outstanding engine performance which was not seen is obtained by the former by using the polymer particle for jet ink of this invention.

[0120] There are thermal Bubble Jet, a piezo method, a conte NYUASU method (continuation mold), etc. as method of an ink jet, and although it is necessary to change the viscosity of ink etc. into combination suitable for each method as jet ink used to them, if the thermoplastic polymer particle for jet ink of this invention is used fundamentally, it can respond to any ink jet of a method by modification of easy combination of other components.

[0121] The jet ink of this invention is the water which is the polymer particle for jet ink and the main solvent which **** the coloring material of this invention, and a thing which contains a desiccation inhibitor if needed further.

What this desiccation inhibitor gives the effectiveness of preventing desiccation of the ink in injection nozzle opening of an ink jet, and has the boiling point more than the usual boiling point is used. In order to avoid the blinding of a nozzle, as for the water which is the main solvent of the ink for ink jets, it is desirable to use the water of the grade more than the filtered ion exchange water.

[0122] Although the solvent used for the ink for ink jets from the former can be used as such a desiccation inhibitor, for example, pyrrolidones, such as polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, and a glycerol, a N-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, amides, dimethyl sulfo oxide, imidazo RIJION, etc. are specifically mentioned, it is not limited to these.

[0123] Although the amount of these desiccation inhibitor used changes with classes, it is suitably chosen from the range of the 1 – 150 weight section to the indifferent-water 100 weight section. Moreover, jet injection is carried out if needed, and in order to make adhering ink permeate well in paper, the water-soluble organic solvent in which the permeability grant effectiveness is shown as a permeability grant agent may be added.

[0124] Although glycol ether, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene-glycol-N-butyl ether, etc. can be used as this permeability grant agent, it is not limited to these. Although the amount of the permeability grant agent used is not limited especially, its amount which becomes 0.1 - 10 % of the weight in the jet ink finally obtained is [that what is necessary is just the range which attains the effectiveness in this invention] desirable.

[0125] furthermore [especially], it wishes — if it becomes — the surfactant of anionic [for osmosis on acid pH regulators, such as alkaline pH regulators, such as a sodium carbonate, a potassium hydroxide, and water-soluble-resin /, such as acrylic acid resin and polyvinyl alcohol / and N-methyldiethanolamine triethanolamine, and an acetic acid, a glycolic acid, and distribution, **** and paper], or the Nonion nature, [0126] Various additives may be added for preservation from decay and antifungal agents, such as a benzoic-acid Na, dehydroacetic-acid Na, and 2-pyridine thiol-1-oxide Na salt, chelating agents, such as ethylenediaminetetraacetic acid 4Na, etc. if needed. Generally the addition of these additives is 0.01 - less than several %.

[0127] Hereafter, the example of reference and an example explain this invention much more concretely. Unless the section and % have a notice especially in below, they shall be weight criteria altogether.

[0128]

[Example]

(Example 1 of reference) The addition reaction with "Chris Bon CMA-654" (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, polyester diol, hydroxyl value 75), hydrogenation diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, 2, and 2-dimethylol propionic acid was performed in the methyl-ethyl-ketone solvent, and the objective-tree fat which 4.6% of isocyanate radical content, the acid number 22 (all are solution values), 69% of nonvolatile matters, and the Gardner viscosity in 25 degrees C become Z2-Z3 was obtained. This is set to PI-1.

[0129] (Example 2 of reference) The addition reaction with "plaqué cel 212" (Daicel Chemical Industries, Ltd. make, poly caprolactone diol, hydroxyl value 90), isophorone diisocyanate, 2, and 2-dimethylol propionic acid was performed in the ethyl-acetate solvent, and 5.6% of isocyanate radical content and the acid number obtained 36 (all are solution values), 80% of nonvolatile matters, and the objective-tree fat which the Gardner viscosity in 25 degrees C becomes Z6. This is set to PI-2.

[0130] (Example 3 of reference) The addition reaction with Chris Bon CMA-654, TORIRENN diisocyanate, 2, and 2-dimethylol propionic acid was performed in the methyl-ethyl-ketone solvent, and 4.3% of isocyanate radical content and the acid number obtained 29 (all are solution values), 60% of nonvolatile matters, and the objective-tree fat which the Gardner viscosity in 25 degrees C becomes Z2. This is set to PI-3.

[0131] (Example 4 of reference) The addition reaction with polypropylene-glycol 1000 (hydroxyl value 112), tolylene diisocyanate, 2, and 2-dimethylol propionic acid was performed in the methyl-ethyl-ketone solvent, and 5.5% of isocyanate radical content and the acid number obtained 36 (all are solution values), 60% of nonvolatile matters, and the objective-tree fat which the Gardner viscosity in 25 degrees C H Becomes. This is set to PI-4.

[0132] (Example 5 of reference) The addition reaction with polyethylene glycols 1500 (hydroxyl value 75) and 2, 2-dimethylol propionic acid, and isophorone diisocyanate was performed in the methyl-ethyl-ketone solvent, nonvolatile matters were 65% and 4.1% of isocyanate radical concentration, and the acid number was 28 (all are solution values). The objective-tree fat which the Gardner viscosity in 25 degrees C becomes C-D was obtained. This is set to PI-5 below.

[0133] (Example 1) The 355 sections of PI-1, the "SPILON BULACK GMH special" ([by Hodogaya chemistry incorporated company] black color) 55 section, and the triethylamine (TEA) 14 section were mixed to homogeneity, and the organic phase was obtained. This organic phase was gradually supplied to the water 568 section well stirred by the agitator. Water temperature in the meantime was maintained at 40 degrees C. 5 minutes after the injection of an organic phase finished, the hydrazine 8 section was added 80%. It generated heat and the 8-degree C temperature rise arose.

[0134] The nonvolatile matter of the obtained black particle dispersing element was 26%, and the configuration population parameter at the time of applying the mean particle diameter by the particle-size-distribution meter "Photal LAP-3000 / 3100" (Otsuka electronic incorporated company make; dynamic light scattering) to 136nm and the Weibull probability distribution was 1.4. (Mean particle diameter was hereafter measured similarly with this particle-size-distribution plan.)

[0135] (Example 2) The 293 sections of PI-2, the "SPILON BULACK RLH special" (black color by Hodogaya chemistry incorporated company) 60 section, and the triethylamine (TEA) 21 section were mixed to homogeneity, and the organic phase was obtained. This organic phase was gradually supplied to the water 619 section well stirred by the agitator. Water temperature in the meantime was maintained at 40 degrees C. 5 minutes after the injection of an organic phase finished, the hydrazine 7 section was added 80%. It generated heat and the 6-degree C temperature rise arose.

[0136] The nonvolatile matter of the obtained black particle dispersing element was 25%, and the configuration population parameter at the time of applying mean particle diameter to 236nm and the Weibull probability distribution was 1.4.

[0137] (Example 3) The 392 sections of PI-3, the "SPILON BULACK RLH special" (black color by Hodogaya chemistry incorporated company) 59 section, and the triethylamine (TEA) 21 section were mixed to homogeneity, and the organic phase was obtained. This organic phase was gradually supplied to the water 522 section well stirred by the agitator. Water temperature in the meantime was maintained at 40 degrees C. 5 minutes after the injection of an organic phase finished, the hydrazine 6 section was added 80%. It generated heat and the 9-degree C

temperature rise arose.

[0138] The nonvolatile matter of the obtained black particle dispersing element was 25%, and the configuration population parameter at the time of applying mean particle diameter to 185nm and the Weibull probability distribution was 1.4.

(Example 1 of a comparison)

[0139] The 378 sections of PI-4, the "SPILON BULACK GMH special" (black color by Hodogaya chemistry incorporated company) 59 section, and the triethylamine (TEA) 28 section were mixed to homogeneity, and the organic phase was obtained. This organic phase was gradually supplied to the water 526 section well stirred by the agitator. Water temperature in the meantime was maintained at 40 degrees C. 5 minutes after the injection of an organic phase finished, the hydrazine 9 section was added 80%. It generated heat and the 5-degree C temperature rise arose.

[0140] The nonvolatile matter of the obtained black particle dispersing element was 24%, and the configuration population parameter at the time of applying mean particle diameter to 185nm and the Weibull probability distribution was 1.4.

[0141] (Example 2 of a comparison) The 317 sections of PI-5, the "SPILON BULACK RLH special" (black color by Hodogaya chemistry incorporated company) 90 section, and the triethylamine (TEA) 17 section were mixed to homogeneity, and the organic phase was obtained. This organic phase was gradually supplied to the water 571 section well stirred by the agitator. Water temperature in the meantime was maintained at 40 degrees C. 5 minutes after the injection of an organic phase finished, the hydrazine 5 section was added 80%. It generated heat and the 6-degree C temperature rise arose.

[0142] The nonvolatile matter of the obtained black particle dispersing element was 25%, and the configuration population parameter at the time of applying mean particle diameter to 185nm and the Weibull probability distribution was 1.4.

[0143] The evaluation result of the ink constituent for ink jet printing using each polyurethane polyurea thermoplasticity particle dispersing element obtained by examples 1-3 and the list in the examples 1 and 2 of a comparison is shown in Table 1. An evaluation trial item and each test method are as follows.

[0144] The glycerol 20 section and the water 20 section were blended with each black particle dispersing element 60 section, and after carrying out stirring mixing, the jet ink for evaluation was adjusted through the Millipore filter of 1.0 micrometers of apertures. It printed by the printer made from Hewlett Packard, and disk jet 560J, using the obtained ink respectively.

[0145] (Solvent resistance) After dipping the printing part of the sample printed and created to coat paper using the obtained ink for 1 minute in the cotton containing an acetone, it rubbed 100 times with the rubbing circuit tester of load 500 g/cm², and the detachability existence of a printing coat was checked.

O : abnormality nothing, x:printing decortication [0146] (Gel molar fraction) The obtained ink was dried for 30 minutes at 60 degrees C for one week by 20 degrees C, and the desiccation film of about 100 micrometers of thickness was cut into 2.5x4.0cm. The acetone was made immersed after that for 24 hours, and the gel molar fraction was computed from the gravimetry after desiccation.

[0147] (Softening temperature) The softening temperature of the film used for the trial of a gel molar fraction was measured with **** type automatic softening point apparatus (made in the Meihou, Inc. factory).

[0148]

[Table 1]

	耐溶剤性	ゲル分率 (%)	軟化点 (℃)
実施例 1	○	79	120
実施例 2	○	78	153
実施例 3	○	70	100
比較例 1	×	0	64
比較例 2	×	11	48

[0149] With the coat which they form an insoluble coat in an organic solvent since the dispersing element of the polyurethane polyurea thermoplasticity polymer particle of this invention and the ink containing it contain many urethane bond concentration and urea bond concentration during a polymer presentation, and is formed from the conventional polyurethane polyurea bridge formation particle, it is found that it is what raises the engineering of the restricted coat sharply so that clearly from the result of an example and the example of a comparison.

[0150]

[Effect of the Invention] The thermoplastic polymer particle for jet ink from which this invention is excellent in solvent resistance, and is excellent in flexibility and pliability, and does not have the blinding of the nozzle of an ink jet, and the outstanding printing coat is obtained, and the ink for ink jets using it can be offered.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3376

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 8 G 18/08	N F Q		C 0 8 G 18/08	N F Q
C 0 9 D 175/08	P H S		C 0 9 D 175/08	P H S

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平7-157732	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成7年(1995)6月23日	(72)発明者	戸村 次男 千葉県市原市辰巳台東4-4
		(72)発明者	村松 一郎 千葉県市原市ちはら台4-12-15
		(72)発明者	加瀬 光雄 千葉県千葉市美浜区幸町1-5-2-706
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子及びジェットインク

(57)【要約】

【構成】 色材を内包し、平均粒子径が5～700nm、最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターm値が1.3以上で、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤に不溶であることを特徴とするジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子及び該微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク。

【効果】 本発明は、耐溶剤性に優れ、かつ柔軟性、撓み性に優れ、インクジェットのノズルの目詰まりがなく、優れた印刷被膜が得られる、ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子、及びそれを用いたインクジェット用インクを提供することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材を内包し、平均粒子径が5～700nm、最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターm値が1.3以上で、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤に不溶であることを特徴とするジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項2】 有機溶剤がアセトンであることを特徴とする請求項1に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項3】 熱可塑ポリマー微粒子が線状ウレタンポリマーから成るウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項4】 ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする請求項3に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項5】 ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)と、ジイソシアネート(B)と、必要に応じてジアミン(C)を反応成分として得られることを特徴とする請求項3または4に記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項6】 線状ウレタンポリマーの数平均分子量が5,000～100,000であることを特徴とする請求項5記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項7】 ウレタン系微粒子がポリウレタンポリ尿素構造を有することを特徴とする請求項6記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項8】 ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)の分子中にカルボキシル基を有するものであることを特徴とする請求項7記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項9】 分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする、請求項8記載のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子。

【請求項10】 請求項1から9のいずれか一つに記載のインクジェット用熱可塑性ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子と、その製造方法、並びに該ジェットインク用ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクに関する。

【0002】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、線状ポリマーから成る、平均粒子径が5～700nmで、かつ最大粒子径が1000nm以下である、色材を内包した熱可塑性ポリマー微粒子であり、更に粒度分

2

布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターのm値が1.3以上の形状を有するものである。

【0003】本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、水等の分散媒に対して安定で、室温において被膜形成性を有し、しかもアセトンに対して不溶な膜を形成するものであり、本発明の熱可塑性ポリマー微粒子を含んで成るインクは、インクジェット記録方式に最適な耐溶剤性に優れたインクを与えるものである。

【0004】

10 【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの無駄がなく、用紙に普通紙が使用できるため、経済的であり、カラー化が容易で高品位の印刷が得られ、印刷時の騒音も少ない等幾多の利点を有している。

【0005】しかし、インクジェット記録方式に用いられるインクは、基本的に水溶性樹脂を主体とする水性インクが用いられるため、従来の印刷物は水や汗によって滲みを生じ、印刷部が不鮮明になり易く、更に摩耗性、耐久性に劣る等、実用上の欠点を有していた。

20 【0006】また、従来のジェットインキに用いられる樹脂及び着色剤等のインキ各成分は、相互に反応することは無く、単に溶剤の蒸発に伴って被印刷面で硬化し、印刷被膜を形成するものであった。このため従来のジェットインキによって形成した印刷被膜は、一般に耐溶剤性が悪く、印刷後、溶剤洗浄等の何らかの溶剤を使用する表面処理が必要な印刷物に使用できないという欠点があった。

30 【0007】これらの欠点を改善する方法として既に幾多の試みがなされている。例えば、特開平6-116523号公報では、アミノプラスト樹脂及びグリセリンを含む熱硬化型ジェット印刷インキが提案されている。しかしながら、これらのインキは有機溶剤の使用、印刷後の加熱処理が必要である等の問題が残存し、従来からの問題点を克服できるものではなかった。

【0008】また、ジェットインク用ポリマー微粒子については、これまでに下記のような種々の報告がなされている。例えば、

40 a) 特開昭62-95366号公報においては、水不溶性有機溶媒中にポリマー組成物と有機油溶性染料を溶解し、得られた溶液に表面活性剤混合物を加え、得られた混合物の乳化を行い、その後、該混合物から溶媒を蒸発させ、それによって水性相に懸濁したポリマー粒子を得る方法、

【0009】b) 特開昭58-45272号公報においては、ポリウレタンラテックスに有機溶媒を加え、攪拌しながら染料を加え、均一に溶解してから溶媒を除去し、疎水性染料含有水分散液体を得る方法等が開示されている。しかしながら、これらは単に熱可塑性ポリマー微粒子を用いたジェット印刷インクと言うだけであり、印刷被膜の耐溶剤性を満足するものではなかった。

50 【0010】また架橋型微粒子であるウレタン系微粒子

の製造方法については、これまでに下記のような種々の報告がなされている。例えば、

c) 特公平3-12563号公報においては、4級アンモニウム基を含有し、自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用し、有機溶剤で希釈した状態で分散、脱溶剤してウレタン系架橋微粒子を水分散体として得る方法や、

【0011】d) 特開平3-128912号公報、及び特開平4-249517号公報においては前記の特許と同様に自己分散性を有する末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを多官能ポリイソシアネートと併用してポリアミンを含む水中に分散し、ウレタン尿素架橋微粒子の水分散体を得る方法が提案されている。更に改良されたウレタン系架橋微粒子としては、

【0012】e) 本発明者らの発明になる、イオン形成性を有するポリオールとポリイソシアネートをポリアミンを含む水中に分散せしめて得られるウレタン尿素架橋微粒子が挙げられる。

【0013】なお、ウレタン尿素架橋微粒子なる名称は、微粒子の製造時における配合組成、製造手順からの推定構造に基づくものであるが、最近、本発明者等の比較的粒径の大きなウレタン微粒子の構造解析に関する研究の成果から、上記の推定構造の正しいことが証明されている(Preprints of 5th SPS J International Polymer Conference、43頁)。

【0014】上記のa)～e)に記載したポリウレタンポリ尿素系架橋微粒子は、ジェットインク用ポリマー微粒子として、実用上好ましいものである。しかし、c)～e)で得られるポリマー微粒子は、いずれも架橋型ポリマー微粒子である為、耐溶剤性には優れるものの、柔軟性、撓み性等を共によくすることは難しく、こうした諸性能を発現するためには、微粒子それ自体の組成やインキの設計面等で極端に制限されることとなり、各種製品における特徴や個性化などに対処しきれないという欠点があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、耐溶剤性に優れ、かつ柔軟性、撓み性に優れ、インクジェットのノズルの目詰まりがなく、優れた印刷被膜が得られるジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子、及びそれを用いたインクジェット用インクを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意研究を行い、耐溶剤性に優れる熱可塑性ウレタン系微粒子をインクジェット記録用のインクに用いることにより従来の課題が解決されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0017】即ち、本発明は、色材を内包し、平均粒子径が5～700nm、最大粒子径が1000nm以下、粒度分布がワイブル確率分布を適用した場合の形状パラメーターm値が1.3以上で、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤に不溶であることを特徴とするジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子である。

【0018】詳しくは、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、室温で被膜形成性を有し、かつその被膜が有機溶剤、特にアセトンに不溶であること、特に熱可塑ポリマー微粒子が線状ウレタンポリマーから成るウレタン系微粒子であること、とりわけ、線状ウレタンポリマーの数平均分子量が5,000～100,000であり、また該ポリマー微粒子がイオン対を形成し得る基を有するウレタン系微粒子であることを特徴とする。

【0019】本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、特に、ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)と、ジイソシアネート(B)と、必要に応じてジアミン(C)を反応成分として得られるものである。

【0020】また、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、ポリマー微粒子がウレタン系微粒子であって、かつポリウレタンポリ尿素構造を有するものの、とりわけ、ウレタン系微粒子がイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)の分子中にカルボキシル基を有するものであり、特に分子中のカルボキシル基が塩基で中和された塩であることを特徴とする。

【0021】更に本発明は、これら本発明のインクジェット用熱可塑性ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインクを含むものである。

【0022】以下、本発明の内容を具体的に説明する。なお、一般にジェットインク、またはインクジェットインクなる言葉を用いるが、これは、いずれもインクジェット方式による記録、ないし印刷に用いるインクを意味するものである。日本語では、インクジェット記録用インク、あるいはインクジェット印刷用インクなる用語等が用いられているが、英語では、インクジェットインク(Ink Jet Ink)なる用語が用いられている例が見られる。本発明ではこれらを全て、ジェットインクと称する。

【0023】インクジェット方式による記録、ないし印刷は、微細孔であるノズルからジェットインクを噴出させて印字する方式であるため、ジェットインクの固化によるノズルの目詰まりは大きな障害となる。特に、ジェットインクを加熱して気泡を生じさせ、その気泡により押し出されるインクの噴出により印字するサーマルジェット方式では、このような目詰まりを生じ易い。

【0024】本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子は、一般に用いられているインクジェット方式による記録、印刷での加熱温度範囲で、実用の範囲で軟

化、変形することにより、ノズルを通過し、このような加熱による目詰まりを防止することができる。

【0025】本発明で言う熱可塑性とは、熱により軟化性を示すものを言い、その具体的な物理化学的特性としては、軟化点が挙げられる。即ち、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子としては、40～250℃、好ましくは80～200℃、更に好ましくは80～180℃の軟化点を有するものである。

【0026】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子は、一般的に色材を内包するものであり、ここに言う内包の意味は、基本的に、色材が微粒子中に均一な状態で内包されているものを言う。また、有機溶剤に不溶な熱可塑性ポリマー微粒子とは、微粒子を構成するポリマー粒子の結晶性、あるいは、溶解しにくいポリマー組成などに起因する微粒子であり得るが、好ましくは構造的にウレタン結合濃度、尿素結合濃度の高い非架橋構造を有するポリマー微粒子を意味するものであり、その場合の代表的な有機溶剤としては、ジェットインクに求められる性能から、一般的にはアセトン意味する。

【0027】しかし、ジェットインクに用いられる有機溶剤は必要によっては変えられるものであり、その例としては、アセトンとブタノールの併用、あるいはメチルエチルケトン等を挙げることができる。ここで言う、アセトン等の有機溶剤に不溶と判断する基準は、本発明の微粒子を室温で塗布、乾燥、熟成して得られる被膜を室温下に該有機溶剤中に一昼夜、浸漬し、不溶分が50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上であるものを言う。

【0028】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子は、ジェットインクがインクジェットの微細なノズルを通過して記録に用いられるものであるため、該ポリマー微粒子の粒度は厳密な管理が必要であり、本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒子径は5～700nm、最大粒径が1000nm(1μ)以下のものである。

【0029】これらの製造の為には平均粒径、及び最大粒径の値と粒度分布に関して、厳密な管理が求められ、必要に応じて微粒子の特別な粒度設定、管理が必要とされと共に、管理基準を任意に設定し、球状で粒度の揃った微粒子を製造し得ることが重要である。

【0030】本発明におけるポリマー微粒子は通常、その製法からほぼ球状であり粒径も球を基本形状として求められる。こうした粒子は通常、粒径が不均一な多数の粒子から構成されているので、平均粒径と粒度分布によりその構成を表現する必要がある。

【0031】本発明者らは、既に粒度の数値管理に関する最適の方法として、信頼性工学の分野で、従来から広く用いられているワイブル確率分布の形状パラメーターのm値で微粒子の粒度分布の数値表現できる方法を確認している(高分子論文集、Vol. 50巻、No. 5、

1993年)。

【0032】平均粒径とは、一般に個数平均、長さ平均、面積平均、体積平均があるが、本発明でいう平均粒子径とは、通常用いられる体積平均である。またワイブル分布とは、下記の式1で表される。

$$F(t) = 1 - \exp[-(t/\eta)^m] \quad (\text{式1})$$

(式中、F(t)はワイブル分布関数、tは粒径、ηは尺度母数、mは形状母数である。)

【0033】なお、ワイブル確率分布において粒度分布を表すm値は、値の高い程、粒度の揃っていること、即ち、粒度分布のシャープなことを示している。もちろん、ワイブル分布で全ての粒度分布を完全に表現することはできないので、最大限に近似できた値を用いる。

【0034】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子の粒度は、m値で1.3以上、望ましくは1.5、更に望ましくは1.8以上の粒度の揃ったものであることが望ましい。本発明の熱可塑性ポリマー微粒子は、既に記述した如く、室温で被膜形成性を有し、更に望ましくは有機溶剤に不溶なものであり、ジェットインクに求められる性能の面から、耐用溶剤性の優れたウレタン系の熱可塑性微粒子が好ましいものであり、更にウレタン系熱可塑性微粒子にあっては、ウレタン結合、尿素結合を有する熱可塑性のものが特に好ましいものである。

【0035】上記平均粒子径を有するウレタン系微粒子の製造方法については、上述したように種々の報告がなされている。

【0036】なお、ウレタン尿素微粒子なる名称は、微粒子の製造時における配合組成、製造手順からの推定構造に基づくものであるが、最近、本発明者等の比較的に粒径の大きなウレタン微粒子の構造解析に関する研究の成果から、上記の推定構造の正しいことが証明されている(Preprints of 5th SPSJ International Polymer Conference、43頁)。

【0037】本発明のジェットインクにおいて、特に望ましいウレタン系熱可塑性微粒子は、平均粒子径が10～500nm、最大粒径が1000nm以下であり、粒度分布がワイブル確率分布のm値で1.3以上であり、かつ有機溶剤に対して不溶である熱可塑性ポリマー微粒子であり、望ましくはウレタン系熱可塑性微粒子である。

【0038】該微粒子の好適なものは、イオン対を形成し得るジオール(A)と、ジイソシアネート(B)と、ジアミン(C)を必須の成分として反応して得られる色材を内包する熱可塑性微粒子である。なお、その際、ウレタン系熱可塑性微粒子は、通常、水分散体として得られるものである。

【0039】本発明のジェットインクにおいて、特に望ましいウレタン系熱可塑性微粒子は、構造的にウレタン結合及び尿素結合濃度が高いものである。具体的には微

粒子中のポリマー設計に於いて、イオン形成性を有するジオールの水酸基に対し、ジイソシアネートの当量をコントロールすること、又は微粒子中のポリマー設計に於いて、イオン形成性を有するジオールの水酸基とジアミンに於けるアミノ基の当量の総和に対し、ジイソシアネートの当量をコントロールすることで本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子を容易に、かつ安定して得ることができる。

【0040】本発明に用いられる、イオン対を形成し得る基を有するジオール(A)は、対イオンとなり得る基の存在下でイオンを形成して親水性を付与すると共に、更にジイソシアネートと反応性を有する、水酸基を併せ持つ数平均分子量300~10,000を有するジオールである。

【0041】例えば、分子中にカルボキシル基を有し、該カルボキシル基をアミンやアンモニア等の塩基で中和することによって塩を形成し得る、数平均分子量300~10,000を有するジオールであり、イオンを形成し得る基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸エステル基、あるいは三級アミノ基等が挙げられる。

【0042】この中にあって、微粒子の種々の性能面でのバランスが取り易く、操作容易で、好ましいものの一つとし、カルボキシル基を挙げることができる。即ち、カルボキシル基を有するポリオールは、アミン等の塩基で中和して4級化することにより、容易にイオン対を生成する。カルボキシル基を含有したポリオールは、通常、公知の方法によって容易に製造できるものである。それらのうち、特に代表的なものを例示すれば、例えば、

【0043】カルボキシル基を有する、ポリウレタンジオール、アクリルジオール、ポリエステルジオール、ラクトン変性ポリエステルジオール、ポリエステルアミドジオール、アルキドジオール、ロジン変性アルキドジオール、フェノール樹脂変性ロジンエステル、ポリエーテルジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアセタールジオール、ポリオレフィンジオール、エポキシ変性ジオール、シリコンジオール、又はフッ素ジオールなどが挙げられる。

【0044】イオン形成性を有するジオール(A)としては、上記の各種ジオールのカルボキシル基の替わりに、アミノ基を有するジオールも当然のことながら用いることができる。

【0045】上記のイオン対を形成し得る基を有するジオール(A)の代表的な幾つかのジオールについて、その原料、製法等に関する説明を付記すると、以下の通りである。

a) ポリウレタンジオールは、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネ

オペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ヒドロキシビバリルヒドロキシビバレート等の2官能のアルコール類、

【0046】ポリプロピレングリコール、ポリルロピレントリオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオール及び/又は上述した各種ジオール類の少なくとも1種以上と、後掲するジイソシアネート化合物(モノマー)及びそれらの化合物から誘導されるジイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とを反応せしめて得られるカルボキシル基を有するジオール等をその例として挙げることができる。

【0047】b) アクリルジオール、例えば、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、 β -ヒドロキシプロピルメタクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、及び β -ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基含有アクリル単量体と、メタアクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体、更にこれらと共重合可能な他のアクリル単量体、

【0048】例えば、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、エチルアクリレート等、マレイン酸ジブチル、スチレン等の共重合せしめた、水酸基とカルボキシル基を分子中に有するアクリル重合体がアクリルジオールがその例として挙げられる。なお、上記のカルボン酸基含有アクリルポリオールは、その設計により、1分子中に任意の水酸基を有するものを容易に得ることができる。

【0049】c) ポリエステルジオールは、上掲の如き各種多価アルコールの1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合により得られる、分子中にカルボキシル基を残存せしめたポリエステルジオールであれば良い。ここに言う多価カルボン酸の代表的としては、以下のものが、その例として挙げられる。

【0050】即ち、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、1,2,5-ヘキサトリカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸又は2,5,7-ナフタレントリカルボン酸などである。

【0051】d) ラクトン変性ポリエステルジオールは、例えば、その一例として上記a)に記載したポリエステルジオールを用いて ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンもしくは3-メチルー δ -バレロラクトンの如き各種ラクトン類と開環重合によって容易に得られるものであり、分子中にカルボキシル基を残存させた形のラクトン系ポリエステルジオール類である。

【0052】e) ポリエステルアミドジオールは、アミ

ノアルコール、例えば、エタノールアミンを上掲したポリエステルジオールの原料の一つとしてと共縮合させることによって得られる分子中にカルボキシル基を残存させたものが、その例として挙げられる。

【0053】f) アルキドジオールは、例えば、上記、a) ポリエステルジオールの製造に於いて用いられる2官能アルコール類の一部に変えて、各種の油脂類とグリセリンのエステル交換に依って得られるモノグリセライドを用いることにより、容易に製造できる物である。

【0054】g) ポリエーテルジオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレン・オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルグリコール類、

【0055】或いはトリオール類等の少なくとも1種以上と、後掲する2ないし3官能以上のジイソシアネート類の少なくとも1種以上と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類とのウレタン化反応生成物や、上掲したポリエーテルジオール類の少なくとも1種以上と、多価カルボン酸類との共縮合によって得られるものである。

【0056】i) ポリチオエーテルジオールは、チオジグリコールと、上掲の多価アルコール類、多価カルボン酸類とホルムアルデヒド、アミノアルコールもしくはアミノカルボン酸と、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したジオール類との縮合反応によって得られる、分子中にカルボキシル基を含有するポリチオエーテル類が、その例として挙げられる。

【0057】j) ポリカーボネートジオールは、上掲の多価アルコール類とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したのジオール類とをジアリールカーボネート、例えばジフェニールカーボネートと反応させることによって得られるカルボキシル基を有するジオールがその例として挙げられる。

【0058】k) ポリアセタールジオールは、例えば、グリコール又はヘキサンジオール、或いはトリメチロールプロパン等とジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基を含有したのジオール類とをホルムアルデヒドと反応させることによって製造されるカルボキシル基含有ジオールがその例として挙げられる。

【0059】l) ポリオレフィンジオールは、例えば、水酸基を末端に有する2官能のブタジエンブレポリマー、イソプレンブレポリマーに、マレイン酸、或いはイタコン酸等を付加せしめることにより、得られる分子中にカルボキシル基を有するジオールを、その例として挙げることができる。

【0060】m) エポキシ変性ポリエステルジオールとしては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、一価及び／又は多価ア

ルコールのグリシジルエーテル、あるいは一塩基酸及び／又は多塩基酸のグリシジルエステルの如き各種のエポキシ化合物を、上掲したポリエステルジオールの合成時に、1種以上併用して得られるジオールである。

【0061】n) シリコンジオールは、分子中にシロキシ結合を有するジオールであり、反応性基を有するシリコン化合物を、上掲したそれぞれのジオールの原料の一部として反応させて得られる各種シリコンジオールが挙げられる。反応性基を有するシリコン化合物として代表的なもののみを示せば、

【0062】水酸基を有するシリコン化合物としては、X-22-160-AS、X-22-160A、X-22-160B、X-22-160C等（信越シリコン株式会社製）や、SH-3746、SF-8428、SH-3771、BY-16-036、BY-16-027、BY-16-038（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0063】アミノ基を有するシリコン化合物としては、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C（信越シリコン株式会社製）等や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-8417、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、

【0064】及びグリシジル基を有するシリコン化合物としては、X-22-163AS、X-22-163A、X-22-163B、X-22-163C（信越シリコン株式会社製）や、SF-8413、SF-8411（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等、ビニル基を有するシリコン化合物としては、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C（信越シリコン株式会社製）等、

【0065】チオール基を有するシリコン化合物としては、X-22-167AS、X-22-167A、X-22-167B、X-22-167C（信越シリコン株式会社製）等が挙げられる。3官能以上のシリコンジオールは、上掲された3官能性以上の各種ポリールの合成時に、上記した各種の反応性を有するシリコン化合物を反応させることによって得られる。

【0066】o) フッ素ジオールは、分子中にフッ素原子を有するジオールであり、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、（パー）フルオロアルキルエーテル（但し、アルキル基の炭素数1～18）又はアルキル基がC1～C18なるパーフルオロアルキル・トリフルオロビニルエーテルに代表されるフッ素ビニル単量体と、水酸基含有ビニル単量体、カルボキシル基含有ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体を共重合して得られる、分子中にカルボキシ

10

20

30

40

50

ル基を含有する多官能のフッ素ジオールが挙げられる。

【0067】本発明においては、上記の各種ジオール(A)を、単独、もしくは2種以上併用しても良い。ジオール(A)の数平均分子量としては、300~50,000、好ましくは500~30,000、更に好ましくは1,000~10,000であることが、本発明の熱可塑性ポリマー微粒子には好適である。

【0068】またジオール(A)は、有機溶剤に溶解され、希釈された形で、反応に用いられても良い。ジオール(A)に含有されるイオン対を形成し得る基、例えばカルボキシル基などの酸基の場合には、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の3級アミンやアンモニア等で中和した塩、即ち、4級アンモニウム塩、即ちイオン対の形で使用される。

【0069】上述の如く、イオン対を形成し得る基はジオール(A)中に導入することが出来るものであり、イオン形成性基としては、カルボキシル基がその代表であり、カルボキシル基を有するジオールの場合、その濃度は酸価で15~100、好ましくは20~60程度が、安定な微粒子の水分散体を得る上で有効である。該ポリオール(A)の酸価が低すぎると本発明の微細な粒度の微粒子の生成が難しく、酸化が高すぎる場合には微粒子の耐久性等の性能面で好ましくない。

【0070】ジオール(A)として一般的なものとしては、ポリエステルジオール、ポリウレタンジオール、ヒドロキシル基含有ビニル共重合体等が挙げられるが、これらのジオールに限定されるものではなく、必要に応じて、その他のジオールも使用し得るものである。

【0071】一方、ジイソシアネート(B)を構成するイソシアネート類としては、それら自体が公知であるようなものは、一般に使用しうるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示すれば、

【0072】トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-もしくはp-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、又はトリフェニルメタントリイソシアネートの如き芳香族ジ-ないしトリイソシアネートモノマー類や、水添トリレンジイソシアネート、

【0073】水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネートの如き脂肪族、又は脂環式ジイソシアネートモノマー類などが挙げられる。本発明には、これらの単独もしくは、2種以上から構成されるジイソシアネート(B)を単独もしくは、2種以上の併用してもよい。

【0074】あるいは、これらの各種ジイソシアネートモノマー類から誘導される2官能のポリイソシアヌレート型ジイソシアネート、アダクト型ジイソシアネート又はビュレット型ジイソシアネートの如き各種のイソシアネートプレポリマーを本発明のジイソシアネート(B)として使用することができる。

【0075】更に、特に望むならば、上掲された如き各種のイソシアネートモノマー類やジイソシアネート類の1種以上と、上掲された多価アルコール、ポリウレタンジオール、アクリルジオール、ポリエステルジオール、

【0076】ラクトン変性ポリエステルジオール、ポリエステルアミドジオール、アルキドポリオール、ポリエーテルジオール、変性ポリエーテルジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアセタールジオール、ポリオレフィンジオール、エポキシ変性ジオール、

【0077】シリコンジオール、又はフッ素ジオールの如き各種ポリヒドロキシ化合物の1種以上とをウレタン化反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタン変性ジイソシアネートプレポリマー類などを、用いても良く、これらは単独使用で使用するほかに、2種以上の併用でもよい。

【0078】ジイソシアネート(B)の選択に当たっては、耐候性や機械的物性などを考慮した場合には、原料イソシアネートモノマーの種類としては、脂肪族系及び/又は脂環式系が好ましい。更に、取扱い上の安全性や、毒性を考慮した場合には、ジイソシアネート(B)としては、上記のイソシアネートプレポリマーを用いるのが好ましい。

【0079】ジイソシアネート(B)の数平均分子量は、性能の優れた熱可塑性微粒子を得る上から、100~3,000なる範囲内、好ましくは200~2,000、更に好ましくは400~1,500なる範囲内にすることが望ましい。

【0080】本発明において使用する好適なジアミン(C)は、公知慣用のジアミン、ジアミン又はそれらの混合物であるが、そのうちでも特に代表的なもののみを挙げれば、1,2-エチレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、ヒドラジン、ヒドラジン-2-エタノール、ビス-(2-メチルアミノエチル)-メチルアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、

【0081】N-メチル-ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1-アミノエチル-1,2-エチレンジアミン、ビス-(N,N'-アミノエチル)-1,2-エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、イソホロンジアミン、

【0082】キシリレンジアミン、水添キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルメタン又は水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、あるいは、X-22-161-AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C（信越シリコン株式会社製）や、BY-16-828、BY-16-850、BY-16-8417、BY-16-849、BY-16-872（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製）等のシリコン系ジアミン類、

【0083】更に、ジエチレントリアミンなどのジアミン類に、パーフルオロオクチルクロライドやパーフルオロオクチルスルホライドなどのパーフルオロアルキル化合物を付加した化合物に代表されるフッ素系ジアミン類などの、ジアミンモノマーの誘導体などが挙げられるが、耐候性の観点からは、脂肪族系及び／又は脂環族系の使用が望ましい。

【0084】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子に包含させる色材としては有機溶剤に溶解あるいは微細分散が可能であれば、染料、顔料のいずれであっても良い。染料としては、例えば代表的な種類としてはアゾ系染料（黄色、赤、オレンジ、紫色等）、金属錯塩染料、ナフトール系染料、（バイオレット、青等）、トリアリールメタン系染料（バイオレット）、アントオラキノン系染料（紫、緑、バイオレット、青等）、

【0085】アジン系染料（赤紫）、フタロシアニン系、金属錯塩モノアゾ染料、ニトロ及びニトロソ染料、スチルベン染料、ピラゾロン染料、カルボニウム染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、ピリジン及びキノリン染料、キノニンイミン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノリン染料、ベンゾキノニン系染料、ナフタルイミド系染料、ペリノン系染料、インジゴイド染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等が挙げられる。

【0086】顔料としては、上記性能を満足するものならばどのようなものでも使用可能であるが以下に本発明で用いる顔料の例を色別に示す。

【0087】黒顔料としてはカーボンブラックが挙げられ、ファーネス法、チャンネル法、ランプ法、アセチレン法で製造されたカーボンブラックで、一次粒子径の平均粒子径が50nm以下のものが挙げられ、これら以外に新たに製造された顔料であっても使用可能である。他に松煙、黒鉛（グラファイト）、鉄黒、（アイアンブラック）が挙げられる。

【0088】白顔料の例としては酸化チタン、酸化亜鉛、塩基性炭酸塩、塩黄性硫酸塩、リン酸（Zn、K、Al、Na）、モリブデン酸（Zn、Ca）、亜鉛華（酸化亜鉛）、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ、タルク等が挙げられる。

【0089】黄顔料の例としては無機顔料として黄鉛、合成酸化鉄黄、透明べんがら（黄）、チタンエ

ロー（Cr、Ni）、亜鉛黄（ジnkクロ）、ストロンチウムクロメート、鉛シアナミド、黄色酸化鉄等が挙げられる。

【0090】有機顔料としては、モノアゾエロー（C. I. P. Yellow-1、-3、-97、-116）、ボノアゾエロー（C. I. P. Yellow-93）、金属錯塩アゾエロー（C. I. P. Yellow-117）、ベンゾイミダゾロエンエロー（C. I. P. Yellow-151、-154、-156）、

【0091】イソインドリノンエロー（C. I. P. Yellow-109、-139）、イソインドリンエロー（C. I. P. Yellow-110）、アンスラビリミジンエロー（C. I. P. Yellow-108）、キノフタロンエロー（C. I. P. Yellow-138）が挙げられる。

【0092】赤顔料の例としては、無機顔料としてべんがら、透明べんがら、鉛丹、モリブデートオレンジ、亜酸化銅、塩基性クロム酸鉛が挙げられる。有機顔料としてはモノアゾレッド（C. I. P. Red-3、-5、-48、-112、-170）モノアゾボルドー（C. I. P. Red-58）、モノアゾマルーン（C. I. P. Red-63）、ポリアゾレッド（C. I. P. Red-214、-242）キナクリドンマゼンダ（C. I. P. Red-202）、キナクリドンマルーン（C. I. P. Red-206）、

【0093】キナクリドンスカーレット（C. I. P. Red-207）、ピランスロンレッド（C. I. P. Red-216）、臭素化アントラントロンレッド（C. I. P. Red-68）、チオインジゴボルドー（C. I. P. Red-88）、ペリレンレッド（C. I. P. Red-190、-224）、ペリレンオレンジ（C. I. P. Red-149）、ペリレンマルーン（C. I. P. Red-179）、ジケトピロロピロール（C. I. P. Red-254）、

【0094】レーキレッド4R（C. I. P. Red-3）、パーマネントカーミンFB（C. I. P. Red-5）、ブリリアンファストスカーレット、（C. I. P. Red-22）、ピラゾロンレッド（C. I. P. Red-38）、ウオッチングレッドBa（C. I. P. Red-48:1）、ウオッチングレッドCa（C. I. P. Red-48:2）、ウオッチングレッドSr（C. I. P. Red-48:3）、ウオッチングレッドMn（C. I. P. Red-48:4）、リソールレッドBa（C. I. P. Red-49:1）、

【0095】レーキレッドC（C. I. P. Red-53:1）、ブリランカーミン6B（C. I. P. Red-57:1）、ボルドー10B（C. I. P. Red-63:1）、ローダミン6Gレーキ（C. I. P. Red-81）、キナクリドンマゼンダ（C. I. P. Red-122）、縮合系ゾレッド（C. I. P. Red-

144)、ナフトールASレッド(C. I. P. Red-146)、イソインドリドンレッド(C. I. P. Red-180)が挙げられる。

【0096】青顔料の例としては無機顔料として紺青、君青、コバルトブルー等が挙げられる。有機顔料としては銅フタロシアニンブルー(C. I. P. Blue-15)、メタルフリーフタロシアニンブルー(C. I. P. Blue-16)、インダスロンブルー(C. I. P. Blue-60)、銅フタロシアニンブルー- α 型(C. I. P. Blue-15:1)、銅フタロシアニンブルー- β 型(C. I. P. Blue-15:3)、銅フタロシアニンブルー非結晶非凝集 β 型(C. I. P. Blue-15:4)、ファーストスカイブルー(C. I. P. Blue-17:1)、アルカリブルートナー(C. I. P. Blue-18)が挙げられる。

【0097】オレンジ顔料の例としてはベンズイミダゾロンオレンジ(C. I. P. Orange-18)、キナクリドンゴールド(C. I. P. Orange-49)、ジスアゾオレンジ(C. I. P. Orange-13)、バルカンオレンジ(C. I. P. Orange-16)が挙げられる。

【0098】紫顔料の例としてはキナクリドンレッド(C. I. P. Violet-19、-122)、ジオキサジンバイオレット(C. I. P. Violet-23)、メチルバイオレットレーキ(C. I. P. Violet-19)、不溶性アゾバイオレット(C. I. P. Violet-50)が挙げられる。

【0099】緑顔料の例としては無機顔料として酸化クロム、クロムグリーン等が挙げられる。有機顔料としては金属錯塩グリーン(C. I. P. Green-10)、銅フタロシアニングリーン(C. I. P. Green-7)、臭素化銅フタロシアニングリーン(C. I. P. Green-36)が挙げられる。

【0100】本発明のインクジェット用熱可塑性ポリマー微粒子を必須の成分として含んで成るジェットインク中の染料または顔料の含有量は、染料または顔料がポリマー微粒子に0.1~30重量%含まれるポリマー微粒子を用いることにより、インク中の該ポリマー微粒子の含有量が2~10重量%のものである。

【0101】本発明における好ましいポリマー粒子を得る為の一般的な手順は、本発明者等の発明になる方法を挙げることが出来る。即ち、本発明の微粒子、ウレタン系熱可塑性微粒子は、イオン対を形成し得るジオール(A)とジイソシアネート(B)から得られたイソシアネート基含有プレポリマーを色材と混合後、三級アミン、或いはアンモニアにより中和(四級化)し、これを速やかにジアミン(C)を含む媒体、通常、水媒体中に分散、熟成せしめることにより得られる。

【0102】上記イソシアネート基含有プレポリマーを得る方法においては、ジオール(A)の水酸基における

ジイソシアネート(B)のイソシアネート基当量の比率が1.1以上、更には1.3以上、更には1.5以上であることが好ましい。

【0103】また、ジアミン(C)はイソシアネートプレポリマーのイソシアネート基の1当量につき0.2~0.9当量、更には0.3~0.9当量、更には0.4~0.9当量添加するのが好ましい。

【0104】このように本発明のジェットインク用ポリマー微粒子においては、粒子内部におけるウレタン・尿素結合濃度を高めることで、従来技術では得られなかった粒子全体の強靱性や耐溶剤性の向上が図られる。

【0105】本発明に於いては、水相中に分散される有機相に、必要に応じて、非反応性の有機溶剤を添加して粘度を低下せしめ、水相への分散性を向上せしめることができる。使用できる有機溶剤としては、イオン形成性を有するジオール(A)、ジイソシアネート(B)、有機金属触媒、及びジアミン(C)と非反応性の溶剤であれば良い。

【0106】これらの溶剤としては、例えば、エステル、エーテル、ケトン系、芳香族系又は脂肪族系炭化水素が適しており、就中、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジフェニルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン又はミネラルスピリットなどが適している。これらの有機溶剤は、必要に応じて、微粒子形成中あるいは微粒子形成後に、加熱や減圧などの処理、溶剤置換等により除去あるいは置換してもよい。

【0107】有機相が分散される水相は、ノニオン系、アニオン系、又はカチオン系の各種の界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、アラビアゴム、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン及びエチレン無水マレイン酸共重合体などの各種保護コロイドから選ばれる1種以上を含有しても差し支えないが、特に耐水性等を必要とする場合は、上記界面活性剤や保護コロイドの使用は好ましくない。

【0108】本発明は、微粒子内部において積極的にウレタン化反応させることに特徴を有するものであるが、公知の如く、ヒドロキシル基とイソシアネート基とのウレタン化反応は、特にイソシアネート基が脂肪族あるいは脂環族系に基づく場合には、アミノ基との尿素化反応に比較して反応速度が遅い傾向にある。

【0109】周知の如く、水とイソシアネート基との反応性はヒドロキシル基との反応性に比較して極めて遅く、かつジアミンの添加により形成される外壁による隔離効果により、水分の微粒子内部への浸透は無視できる処から、反応温度を上げ、時間をかけることによって、微粒子内部でのウレタン化反応を実施するという本発明の目的は達成できるが、有機金属触媒の使用が好まし

い。

【0110】本発明に用いられる有機金属触媒は、イソシアネート基とヒドロキシル基の反応を促進せしめる公知慣用のナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、テトラ-*n*-ブチル錫、トリ-*n*-ブチル錫アセテート、*n*-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ハイドロオキサイド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫又はカリウムオレエートの1種以上が

用いられる。
【0111】該有機金属触媒を有機相に対して5~10,000ppm、好ましくは、10~5,000ppm、更に好ましくは30~1,000ppmなる範囲で添加することにより、極めて短時間に強靱な熱可塑性ポリマー微粒子が形成される。

【0112】触媒の添加方法としては、有機相を水相中に分散せしめる工程とジアミン(C)を添加する工程との中間で行うことによりポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体を得ることができるが、触媒を水分散化(微細分散化)に先だって、有機相中に添加せしめること

がより好ましい。
【0113】水分散化(微細分散化)に先だっての該触媒の有機相への添加は、水相への分散化後に該触媒を添加するよりも、水の影響が無く、有機相中のイオン形成性を有するジオール(A)とジイソシアネート(B)との混合物に、触媒が均質に分散できることから、微粒子内部のウレタン化反応が均質となり高品質のポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体を得るため、より好ましい結果を与える。

【0114】ジアミン(C)を添加した後の当該触媒の添加は、微粒子外壁が形成されつつある状態のために、当該触媒が粒子内部に取り込まれ難くなり、微粒子内部のウレタン化反応の促進性が低下する傾向にある処から、あまり好ましくない。本発明のポリマー微粒子に内包する色材は、記述のように染料、及び顔料の何れも使用することができる。

【0115】本発明の熱可塑性ポリマー微粒子には、特に望むならば、色材以外にも芯物質として、様々なものを内包せしめることができる。かかる内包用の芯物質は、有機相中に存在させて、ポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体内部に取り込むものであるが、こうした芯物質の範囲や種類などは、特に限定されることはなく、広範囲に及ぶものである。本発明における芯物質の主たるものは、当然のことながら色材であるが、場合によっては、更に香料、磁性物質、発泡剤等を併用しても良い。

【0116】熱可塑性ポリマー微粒子の設計に際しては、有機相を構成するイオン対を形成し得る基の種類、中和度、あるいは分散工程での攪拌速度や反応温度などの諸条件を適宜選択することにより、ジェットインク用

熱可塑性微粒子のウレタン結合、尿素結合濃度及び粒子径を自由に設計し調整することができる。

【0117】本発明により得られるポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体の平均粒子径は動的光散乱測定法による測定、例えば、大塚電子株式会社製の粒度分布計「Photol LAP-3000/3100」で容易に測定できるものである。本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒子径は、5~700nm、好ましくは、10~500nmなる範囲内であり、最大粒子径は1000nm以下、好ましくは800nm以下で、かつ粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーター*m*値で1.3以上、好ましくは1.5以上、更に好ましくは1.8以上のものである。

【0118】平均粒子径が700nmを越えると、インクジェットの径内を詰まらせる原因になるために好ましくない。また、粒子径にばらつきが大きい、即ち、粒度分布はワイブル確率分布の形状パラメーターの*m*値が1.3未満であると、全くジェットインク用ポリマー微粒子として使用にできないものではないが、インクジェット装置内の詰まりを発生させ易く、また最大粒子径が1000nmを越えるものが生成しやすく、好ましくない。この為、必要に応じて、1μm程度の孔径を有する、ろ過膜等で粒子径の大きなポリマー微粒子を除去することもできる。

【0119】本発明のジェットインク用ポリマー微粒子の最も重要な特徴は、既に述べた如く室温で被膜形成性を有し、有機溶剤に不溶な点にあり、本発明のジェットインク用ポリマー微粒子を用いることにより、従来には見られなかった優れた性能のジェットインクが得られるものである。

【0120】インクジェットの方式には、サーマルバブルジェット方式、ピエゾ方式、コンテニューアス方式(連続型)等があり、それらへ用いるジェットインクとしては、インクの粘度等、各々の方式に適した配合に変える必要はあるが、基本的には本発明のジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子を用いれば、他成分の簡単な配合の変更により、いずれの方式のインクジェットにも対応できる。

【0121】本発明のジェットインクは、本発明の色剤を含包するジェットインク用ポリマー微粒子、主溶剤である水、更に必要に応じて、乾燥防止剤を含有するものである。かかる乾燥防止剤は、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり通常の沸点以上の沸点を有するものが使用される。インクジェット用インクの主溶剤である水は、ノズルの目詰まりを回避するために、濾過されたイオン交換水以上のグレードの水を使用することが好ましい。

【0122】このような乾燥防止剤としては、従来からインクジェット用インクに用いられている溶剤を用いることができ、例えば、具体的にはエチレングリコール、

10

20

30

40

50

ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキシaid、イミダゾリジオン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0123】これら乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択される。また、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶剤を加えても良い。

【0124】かかる浸透性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成する範囲であればよく、特に限定されないが、最終的に得られるジェットインク中で0.1~10重量%となるような量が好ましい。

【0125】更に特に望むならば、アクリル酸樹脂・ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂、炭酸ナトリウム・水酸化カリウム・N-メチルジエタノールアミン・トリエタノールアミン等のアルカリ性のpH調整剤、酢酸・グリコール酸等の酸性のpH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のためのアニオン性あるいはノニオン性の界面活性剤、

【0126】安息香酸Na・デヒドロ酢酸Na・2-ピリジンチオール-1-オキシaid Na塩等の防腐・防かび剤や、エチレンジアミン四酢酸4Na等のキレート剤等を必要に応じて各種添加剤を加えても良い。これらの添加剤の添加量は一般に0.01~数%以内である。

【0127】以下、本発明を参考例、実施例により、一層、具体的に説明する。以下において、部及び%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【0128】

【実施例】

(参考例1)「クリスボンCMA-654」(大日本インキ化学工業株式会社製、ポリエステルジオール、水酸基価75)、水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、イソシアネート基含有率4.6%、酸価22(いずれも溶液値)、不揮発分69%、25℃におけるガードナー粘度がZ2-Z3なる目的樹脂を得た。これをPI-1とする。

【0129】(参考例2)「ブラクセル212」(ダイセル化学工業株式会社製、ポリカプロラクトンジオール、水酸基価90)、イソホロンジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応を酢酸エチル溶媒中で行い、イソシアネート基含有率5.6%、酸価が36(いずれも溶液値)、不揮発分80%、

25℃に於けるガードナー粘度がZ6なる目的樹脂を得た。これをPI-2とする。

【0130】(参考例3)クリスボンCMA-654、トリレンジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、イソシアネート基含有率4.3%、酸価が29(いずれも溶液値)、不揮発分60%、25℃におけるガードナー粘度がZ2なる目的樹脂を得た。これをPI-3とする。

【0131】(参考例4)ポリプロピレングリコール1000(水酸基価112)、トリレンジイソシアネート、2,2-ジメチロールプロピオン酸との付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、イソシアネート基含有率5.5%、酸価が36(いずれも溶液値)、不揮発分60%、25℃におけるガードナー粘度がHなる目的樹脂を得た。これをPI-4とする。

【0132】(参考例5)ポリエチレングリコール1500(水酸基価75)、2,2-ジメチロールプロピオン酸、イソホロンジイソシアネートとの付加反応をメチルエチルケトン溶媒中で行い、不揮発分が65%、イソシアネート基濃度4.1%、酸価が28(いずれも溶液値)であった。25℃におけるガードナー粘度がC-Dなる目的樹脂を得た。以下これをPI-5とする。

【0133】(実施例1)PI-1の355部、「SPILON BULACK GMH special」(保土ヶ谷化学株式会社製 黒色染料)55部、トリエチルアミン(TEA)14部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水568部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン8部を加えた。発熱して、8℃の温度上昇が生じた。

【0134】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が26%で、粒度分布計「Photol LAP-3000/3100」(大塚電子株式会社製;動的光散乱法)による平均粒子径は136nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。(以下、平均粒子径は該粒度分布計にて同様に測定した。)

【0135】(実施例2)PI-2の293部、「SPILON BULACK RLH special」(保土ヶ谷化学株式会社製 黒色染料)60部、トリエチルアミン(TEA)21部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水619部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン7部を加えた。発熱して、6℃の温度上昇が生じた。

【0136】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が25%で、平均粒子径は236nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

【0137】(実施例3)PI-3の392部、「SPILON BULACK RLH special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒

色染料) 59部、トリエチルアミン (TEA) 21部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水522部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン6部を加えた。発熱して、9℃の温度上昇が生じた。

【0138】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が25%で、平均粒子径は185nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

(比較例1)

【0139】PI-4の378部、「SPILON BULACK GM H special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒色染料) 59部、トリエチルアミン (TEA) 28部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水526部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン9部を加えた。発熱して、5℃の温度上昇が生じた。

【0140】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が24%で、平均粒子径は185nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

【0141】(比較例2) PI-5の317部、「SPILON BULACK RLH special」(保土ヶ谷化学株式会社製黒色染料) 90部、トリエチルアミン (TEA) 17部を均一に混合し、有機相を得た。この有機相を、攪拌機により良く攪拌されている水571部に徐々に投入した。この間の水温は40℃に維持した。有機相の投入が終わってから5分後に80%ヒドラジン5部を加えた。発熱して6℃の温度上昇が生じた。

【0142】得られた黒色微粒子分散体は、不揮発分が*30

*25%で、平均粒子径は185nm、ワイブル確率分布に適用した場合の形状母数は1.4であった。

【0143】実施例1~3、並びに比較例1及び2で得られた、それぞれのポリウレタンポリ尿素熱可塑性微粒子分散体を用いたインクジェット印刷用インク組成物の評価結果を表1に示す。評価試験項目と各々の試験方法は以下の通りである。

【0144】各々の黒色微粒子分散体60部にグリセリン20部と水20部とを配合し、攪拌混合した後、孔径1.0μmのミリポアフィルターを通して評価用のジェットインクを調整した。得られたインクを夫々用いてヒューレット・パッカード社製のプリンター、ディスクジェット560Jによって印字した。

【0145】(耐溶剤性) 得られたインクを用いてコート紙に印刷して作成したサンプルの印字部分を、アセトンを含んだ綿で1分間浸した後、加重500g/cm²のラビングテスターで100回こすり、印字被膜の剥離性有無を確認した。

○: 異常なし、×: 印字被膜剥離

【0146】(ゲル分率) 得られたインクを20℃で1週間、60℃で30分間乾燥させ、膜厚約100μmの乾燥フィルムを2.5×4.0cmにカットした。その後アセトンに24時間浸漬させ、乾燥後の重量測定よりゲル分率を算出した。

【0147】(軟化点) ゲル分率の試験に使用したフィルムの軟化点を、環球式自動軟化点測定装置(株式会社明峰社製作所製)にて測定した。

【0148】

【表1】

	耐溶剤性	ゲル分率 (%)	軟化点 (℃)
実施例1	○	79	120
実施例2	○	78	153
実施例3	○	70	100
比較例1	×	0	64
比較例2	×	11	48

【0149】実施例及び比較例の結果から明らかなように、本発明のポリウレタンポリ尿素熱可塑性ポリマー微粒子の分散体、及びそれを含んだインクは、ポリマー組成中にウレタン結合濃度、尿素結合濃度を多く含む為、有機溶剤に不溶の被膜を形成し、従来のポリウレタンポリ尿素架橋微粒子から形成される被膜では制限されていた被膜の設計技術を大幅に向上させるものであることが

40 知れる。

【0150】

【発明の効果】本発明は、耐溶剤性に優れ、かつ柔軟性、撓みに優れ、インクジェットのノズルの目詰まりがなく、優れた印刷被膜が得られる、ジェットインク用熱可塑性ポリマー微粒子、及びそれを用いたインクジェット用インクを提供することができる。